

Strukturuntersuchungen am Iridium(III)-bromid
und Bestimmung der Fehlordnungserscheinungen
bei Edelmetalltrihalogeniden

von

Hans Ohnsorge
aus Münster

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533916_0018



Strukturuntersuchungen am Iridium(III)-bromid
und Bestimmung der Fehlordnungerscheinungen
bei Edelmetalltrihalogeniden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hans Ohnsorge
aus Münster

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. K. Brodersen in der Zeit von August 1965
bis Oktober 1967 am Institut für Anorganische Chemie der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für seine Ratschläge bei
der Bearbeitung des Themas sowie für seine stete menschliche
und wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Dr. G. Thiele danke ich für wertvolle Diskussionen
und die Unterstützungen bei den Berechnungen an der elektronischen
Rechenanlage.

Inhaltsübersicht

	Seite
Zusammenfassung	7
Einleitung	10
A. Untersuchung der Näherungsstrukturen des IrBr_3 und IrJ_3	12
1. Darstellung von IrBr_3 und IrJ_3	12
1.1 Darstellung von pulverförmigem IrBr_3	12
1.2 Versuch zur Darstellung von pulverförmigem IrJ_3	15
1.3 Züchtung von IrBr_3 -Kristallen	15
1.4 Darstellung von IrJ_3 -Kristallen	17
2. Zur Morphologie der Kristalle von IrBr_3 und IrJ_3	18
3. Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung der Näherungsstruktur des IrBr_3	20
3.1 Zur Anfertigung von Röntgenbeugungsdiagrammen	20
3.2 Das reziproke Gitter und Ebenenstatistik	20
3.3 Festlegung der Elementarzelle von IrBr_3	23
3.4 Strukturberechnungen	25
3.5 Differentialsynthese und Atomlagen	29
3.6 Diskussion der Näherungsstruktur	35

B	Über die Ursachen der Fehlordnungserscheinungen bei den im Schichtengitter kristallisierenden Edelmetalltrihalogeniden	40
1.	Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung der Fehlordnungsstruktur des IrBr_3	40
1.1	Untersuchung der diffusen Fehlordnungsreflexe	40
1.2	Strukturmodelle zur Deutung der diffusen Fehlordnungsreflexe	44
1.21	Strukturmodelle, in denen die Bromschichten parallel zueinander unter Beibehaltung der verzerrt oktaedrischen Umgebung der Iridium-Atome verschoben sind	44
1.22	Strukturmodelle, in denen Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete zueinander parallel verschoben sind	49
1.23	Translation des IrBr_3 -Gitters in die Struktur des BiI_3 -Typs	51
1.24	Translation des IrBr_3 -Gitters in die Struktur des CrCl_3 -Typs	53
1.3	Ergebnisse der Berechnungen nach Verschiebung der Schichtpakete Brom-Iridium-Brom in die ABABAB bzw. in die ABCABC-Folge der Halogenatome	55
2.	Diskussion der Ergebnisse der Untersuchung der Fehlordnungserscheinungen	57

	Seite
C. Experimenteller Teil	59
1. Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$	59
2. Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ zu IrBr_3	59
3. Darstellung von IrBr_3 aus den Elementen	60
4. Durchführung der Analysen	60
5. Analysenergebnisse	61
6. Dichtebestimmung an kristallinem IrBr_3	62
7. Formeleinheiten in der Elementarzelle und Röntgendiffraktion	62
8. Herstellung von Röntgenaufnahmen	63
9. Auswertung der Drehkristallaufnahmen	64
10. Abbildungen von Weissenberg- und Precession- Aufnahmen	65
11. Bestimmung der relativen Intensitäten	67
12. Vektoren im Strukturmodell des AlCl_3	71
13. Tabellen zur Ermittlung der Fehlerrordnungs- erscheinungen	73
14. Zur Ausführung der Berechnungen	75
15. Zusammenstellung der Abbildungen	76
16. Zusammenstellung der Tabellen	78
17. Literaturverzeichnis	81

Zusammenfassung

=====

Durch Umsatz von feinverteiltem Ir-Metall und Brom im geschlossenen Rohr gelang es, pulverförmiges IrBr_3 bei 400°C aus den Elementen darzustellen. Das Reaktionsprodukt ist jedoch noch mit Ir-Metall verunreinigt.

Mit Hilfe "Chemischer Transportreaktionen" ($900^\circ\text{C} \longrightarrow 450^\circ\text{C}$) konnten Einkristalle von IrBr_3 aus den Elementen erhalten werden. Auf die gleiche Weise ließen sich IrJ_3 -Einkristalle ($1000^\circ\text{C} \longrightarrow 400^\circ\text{C}$) erhalten.

Strukturuntersuchungen an IrBr_3 mit Hilfe von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen ergaben für eine Näherungsstruktur eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 6,30 \text{ \AA}$, $b = 10,98 \text{ \AA}$, $c = 6,34 \text{ \AA}$, $\beta = 108,7^\circ$.

Eine Strukturbestimmung mit Hilfe von Patterson- Fourier- und Differentialsynthesen ergab, daß IrBr_3 im AlCl_3 -Strukturtyp kristallisiert. In der Raumgruppe $C2/m - C_{2h}^3$ besetzen die vier Iridium-Atome die Punktlage 4(g), die zwölf Brom-Atome verteilen sich auf die Punktlagen 8(j) und 4(i).

Aufgrund von Isotypiebetrauchtungen konnten die Guinier-Aufnahmen

des IrJ_3 monoklin mit den Gitterkonstanten $a = 6,74 \text{ \AA}$,
 $b = 11,75 \text{ \AA}$, $c = 6,80 \text{ \AA}$, $\beta = 108^\circ$ indiziert werden. Wahrscheinlich entspricht damit auch die Struktur des IrJ_3 der des IrBr_3 .

Weissenberg- und Precession-Aufnahmen wiesen diffuse Reflexe parallel $[001]$ auf, für die folgende Reflexionsbedingungen gefunden wurden:

$$h \ k \ l : \text{für } h = 2n \quad \text{gilt } k = 6n \pm 2$$

$$h \ k \ l : \text{für } h = 2n-1 \quad \text{gilt } k = (6n-3) \pm 2$$

Es wurde gezeigt, daß diese Diffusitäten auf den Röntgenaufnahmen anderer Edelmetalltrihalogenide, deren Strukturen im AlCl_3 - oder CrCl_3 -Typ beschrieben worden sind, in gleicher Weise auftreten.

Aus zahlreichen möglichen Strukturmodellen konnten aufgrund des Verlaufs und Erscheinungsbildes der Diffusitäten folgende drei Strukturmodelle für das IrBr_3 ausgesondert und zur Berechnung verwendet werden:

- a) die Bromschichten der IrBr_3 -Grundstruktur werden parallel unter Beibehaltung der Lagen der Iridium-Atome verschoben.
- b) Die Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete werden parallel aus der ursprünglichen ABCABC-Folge der Brom-Atome

(kubisch dichteste Kugelpackung) in der Weise verschoben, daß sich für die Bromlagen eine ABAB-Schichtung (hexagonal dichteste Kugelpackung) ergibt.

- c) Die Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete werden parallel so verschoben, daß für die Bromlagen die ursprüngliche Schichtung ABCABC der Grundstruktur erhalten bleibt.

Aufgrund der obengenannten Verschiebungen der Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete konnte der Zusammenhang der Strukturen des AlCl_3 -Typs mit den Strukturen des BiJ_3 - und CrCl_3 -Typs aufgezeigt werden.

Die Modelle a) und b) fordern bei der Berechnung Diffusitäten in den Zonen (h0l) und (h3l), die auf den Röntgenbeugungsdiagrammen nicht beobachtet wurden.

Bei Modell c) wird die kubisch dichteste Packung der Brom-Atome des AlCl_3 -Grundtyps beibehalten und die Fehlordnungerscheinungen des IrBr_3 auf Verschiebungen der Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete zurückgeführt.

Damit erscheinen sowohl der AlCl_3 -Typ als auch der CrCl_3 -Typ der AB_3 -Verbindungen nur noch als Spezialfälle eines Strukturprinzips mit kubisch dichtester Packung der Anionen und geordneter Verteilung der Kationen innerhalb einer Schicht.

Einleitung

Bei den Verbindungen der Edelmetallhalogenide sind in der Literatur über Farbe, Löslichkeiten, Oxydationsstufen oder Kristallstrukturen oft widersprüchliche Angaben gemacht worden. Seit einigen Jahren ist es möglich, über den "Chemischen Transport" ¹⁾ die Verbindungen rein darzustellen und zu untersuchen.

So fand man beim Iridium(III)-chlorid zwei Modifikationen ^{2), 3)}, die sich in Farbe und Magnetismus unterscheiden. Röntgenographische Untersuchungen und Ergebnisse der Differentialthermoanalyse deuten bei vielen anderen Edelmetallhalogeniden auf mehrere Modifikationen hin, die tatsächlich durch gezielte Kristallzüchtung dargestellt wurden.

Bei den Edelmetalltrihalogeniden sind die Halogene in verzerrt oktaedrischer Anordnung um das Metallatom gruppiert. Diese Verbindungsklasse zeigt oft Isotypieerscheinungen. Je nach Art der Verknüpfung der Koordinations-Oktaeder ergeben sich verschiedene Strukturtypen. So werden im TiJ_3 -Typ benachbarte Oktaeder über eine gemeinsame Fläche zu Ketten verbunden. Hierzu gehören β - $RuCl_3$ ⁴⁾, $RuBr_3$ ⁵⁾ und RuJ_3 ⁵⁾.

Beim $CrCl_3$ - und $AlCl_3$ -Typ berühren sich die Oktaeder mit gemeinsamen Kanten und bilden zugleich Schichten aus. Zu dieser Gruppe

gehören α - RuCl_3 ⁶⁾, α - IrCl_3 ²⁾, RhCl_3 ⁸⁾, RhBr_3 ⁷⁾ und RhJ_3 ⁷⁾.

Da auf den Röntgenbeugungsdiagrammen diffuse Reflexe zu erkennen sind, ist eine eindeutige Zuordnung zum AlCl_3 - oder CrCl_3 -Typ erschwert.

Zur Deutung dieser Diffusitäten werden folgende Ansichten diskutiert:

- 1.) Die Besetzung der Oktaederlücken zwischen den Schichten. Dieses führt von der Schichtstruktur (α - IrCl_3) ²⁾ zur Raumnetzstruktur (β - IrCl_3) ⁹⁾.
- 2.) Ein Wechsel in der Folge der Halogenschichten, ähnlich der Wechselstruktur von CdJ_2 , kann Grund dieser diffusen Reflexe sein.
- 3.) Schließlich können auch ganze Halogen-Metall-Halogen-Schichtpakete zueinander verschoben sein.

Erschwert wird die Deutung der Diffusitäten durch eine Deformation der Koordinationsoktaeder durch die hochgeladenen Kationen.

Da beim α - IrCl_3 Fehlordnungsreflexe auftreten und darüber hinaus eine β -Modifikation mit Raumnetzstruktur bekannt ist, erschien die Untersuchung von IrBr_3 von besonderem Interesse.

Es war deshalb das Ziel dieser Arbeit, Einkristalle von IrBr_3 herzustellen und die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen.

A. Untersuchung der Naherungsstrukturen des IrBr_3 und IrJ_3

1. Darstellung von IrBr_3 und IrJ_3

1.1 Darstellung von pulverförmigem IrBr_3

Die ersten Untersuchungen des Systems Iridium-Brom fallen in die zweite Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts. 1865 bemühte sich BIRNBAUM ¹⁰⁾, IrBr_3 aus den Elementen herzustellen. Seine und auch die folgenden Versuche, wasserfreies IrBr_3 zu erhalten, blieben erfolglos ^{11), 12), 13), 14)}.

HEPWORTH, ROBINSON und WESTLAND ¹⁵⁾ konnten 1954 ein Produkt darstellen, welches der Zusammensetzung $\text{IrBr}_{3,5}$ entsprach. Sie erhielten es durch Abrauchen von $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ mit Königswasser und Bromwasserstoffsäure. Diese Verbindung wurde jedoch von den Autoren nicht näher untersucht, da sie nur als Ausgangssubstanz für weitere Umsetzungen diente.

DEIGNER ⁹⁾ stellte 1965 IrBr_3 aus $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ durch thermische Zersetzung im mit Brom beladenen Stickstoffstrom dar.

Im Hinblick auf die späteren Versuche zur Einkristallzüchtung war es von Interesse, reines IrBr_3 herzustellen.

Ein in Anlehnung an DEIGNER ⁹⁾ aus $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ über $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ durch thermische Zersetzung gewonnenes Produkt konnte mit Spuren von Iridium(III)-chlorid verunreinigt sein. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten neben den Linien des IrBr_3 auch die des Ir-Metalls. Dieses Produkt erwies sich darum für den Einsatz in eine Transportreaktion als ungeeignet.

Ein chlor- und ammoniakfreies IrBr_3 -Produkt wurde durch thermische Zersetzung der Hexabromoiridium(III)-wasserstoffsäure gewonnen. Diese wurde einmal durch Kochen von Iridiumpulver in 48%iger HBr , zum andern durch Reaktion von Metallpulver und Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr erhalten. Ähnlich wie bei der thermischen Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ wurde die Säure bei etwa 350°C zum IrBr_3 abgebaut. Oberhalb dieser Temperatur bildeten sich Bromdämpfe, und metallisches Iridium blieb zurück. Ein IrBr_2 , wie es KRAUS und GERLACH ¹³⁾ erhalten haben wollen, konnte nicht nachgewiesen werden. Debyeogramme zeigen, daß Abbauprodukte von IrBr_3 im Temperaturintervall zwischen 350°C und 650°C aus einem Gemisch von IrBr_3 und Iridium-Metall bestehen.

Auch das durch thermischen Abbau erhaltene Material war für Transportreaktionen ungeeignet, da IrBr_3 recht beständige Aquokomplexe bildet und ein Gehalt an Sauerstoff nicht auszuschließen war.

Versuche zur Darstellung von IrBr_3 aus den Elementen sind bisher erfolglos geblieben ^{9), 10)}. Bei eigenen Arbeiten wurde fein verteiltes Metall mit zehnfachem Überschuß an Brom in einem Druckrohr bei etwa 20 atm und 400°C umgesetzt.

Auch bei diesen Versuchsbedingungen hatte das metallische Iridium noch nicht quantitativ reagiert, wie aus der Guinier-Aufnahme (Abb. 1) zu entnehmen ist. Das gewonnene Produkt ist im Gegensatz zu dem braungrauen Pulver, das aus der oben beschriebenen Abbaureaktion gewonnen wurde, grün, ähnlich der Farbe des Iridium(III)-chlorids.

Die Annahme, daß das grüne Produkt mit dem durch thermische Zersetzung gewonnenen IrBr_3 identisch ist, wird durch die Übereinstimmung der Pulveraufnahmen gestützt.

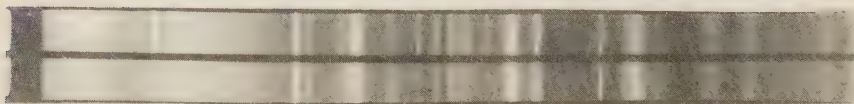


Abb. 1 Guinier-Aufnahme (Cu-K α -Strahlung; 30 kV; 33 mA; 10 h).

Oben: braun-graues IrBr_3

Unten: grünes IrBr_3

aus der Abbaureaktion

aus Druckrohrversuch

1.2 Versuch zur Darstellung von pulverförmigem IrJ_3

Ein Darstellungsversuch für Iridium(III)-jodid wurde erstmals von OPPLER ¹⁶⁾ im Jahre 1857 angegeben. Ferner geben KRAUS und GERLACH ¹³⁾ sowie DEIGNER ⁹⁾, die IrJ_3 analog IrBr_3 durch Abbaureaktion aus $(\text{NH}_4)_2\text{IrJ}_6$ herstellten, weitere Verfahren an. Auch hier wurde wie beim IrBr_3 für eine spätere Einkristallzüchtung reines IrJ_3 benötigt.

Die geeignetste Methode schien die Umsetzung im Druckrohr zu sein. Daher wurde bei Temperaturen von 250°C bis 400°C fein verteiltes Metall mit einem zehnfachen Jod-Überschuß im Bombenrohr erhitzt, wobei jedoch keine Reaktion eintrat.

1.3 Kristallzüchtung von IrBr_3

Einkristalle von IrBr_3 wurden durch "Chemischen Transport" im geschlossenen System erhalten. Versuche von DEIGNER ⁹⁾, Einkristalle durch "Chemischen Transport" zu erhalten, waren erfolglos. Dies liegt offensichtlich an dem zu geringen Temperaturgefälle der benutzten Versuchsanordnung.

Für die Züchtung von IrBr_3 -Kristallen wurde zunächst das aus den Druckrohrversuchen gewonnene IrBr_3 -Pulver eingesetzt. Das Produkt wurde in eine ausgeglühte Quarzampulle gefüllt, die unter Hochvakuum (10^{-4} Torr) abgeschmolzen wurde. Die Ampulle liegt bei den Ver-

suchen in zwei durch eine Asbestwand getrennten Öfen. Diese Anordnung erlaubt eine genauere Einhaltung der gewählten definierten Temperaturdifferenz.

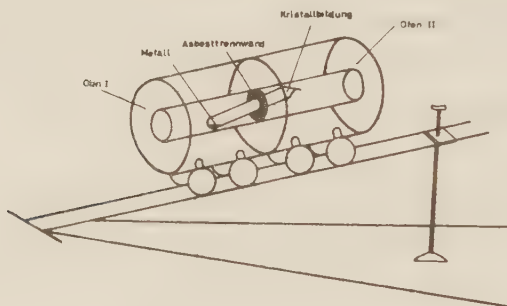
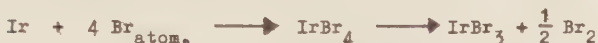


Abb. 2 Versuchsanordnung für den "Chemischen Transport" von IrBr_3
 Ofen I 900°C Ofen II 450°C

Die Versuchstemperatur von Ofen I beträgt etwa 900°C , die des Ofen II wird auf 450°C gehalten. Die Temperatur des Ofen II wurde gewählt, weil nach Aussage der Differentialthermoanalyse die Zersetzungstemperatur von IrBr_3 bei 460° liegt.

Einkristalle von IrBr_3 bildeten sich offensichtlich dann, wenn die in der heißen Zone entstandene endotherme Zwischenverbindung durch

starke thermische Konvektion in die kalte Zone transportiert und dort abgeschreckt wurde. Ähnlich der für den Transport des RuCl_3 gefundenen flüchtigen Zwischenverbindung RuCl_4 ¹⁷⁾ kann hier die Zwischenverbindung IrBr_4 angenommen werden.



Möglicherweise ist die Reaktion von metallischem Iridium, das durch thermischen Zerfall der eingesetzten Verbindung entsteht, mit atomarem Brom in der starken Konvektion des Systems begünstigt. Der Transport erfolgt zur kälteren Zone.

Bei einer Reaktion von etwa vierzehn Tagen bildeten sich in der kälteren Zone grüne, blättchenförmige Kristalle. Die Analyse der Kristalle ergab einen zu hohen Metallgehalt, in der Guinier-Aufnahme (Abb. 8) sind schwach die Linien des Iridiummetalls zu erkennen. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch Ir-Metall transportiert wurde.

1.4 Darstellung von IrJ_3 -Kristallen

Bei der Züchtung von IrJ_3 -Kristallen wurde die gleiche Versuchsanordnung wie bei IrBr_3 vorgenommen. Da es nicht gelungen war, pulverförmiges IrJ_3 aus den Elementen zu erhalten, wurde metallisches Iridium mit einem zehnfachen Überschuß an Jod in einer ausgeglühten Quarzampulle unter Hochvakuum (10^{-4} Torr) abgeschmolzen.

Im Temperaturbereich $1000^{\circ}\text{C} \rightarrow 400^{\circ}\text{C}$ wurden neben pulverförmigen IrJ_3 auch Kristalle erhalten. Jedoch war die Ausbeute an Kristallen nach zwei Wochen sehr gering. Die Kristalle waren so dünn und zerbrechlich, daß eine Präparation für Einkristallaufnahmen unmöglich war.

2. Zur Morphologie der Kristalle von IrBr_3 und IrJ_3

IrBr_3 und IrJ_3 kristallisieren in Form dünner Blättchen mit hexagonalem Habitus. Ähnlich dem Aussehen pulverförmiger IrBr_3 -Proben erhält man hellgrüne und dunkelgrüne, durchsichtige, stark reflektierende Kristalle. Die unterschiedliche Farbe kann durch die Blättchendicke oder durch den Grad der später diskutierten Fehlordnung hervorgerufen werden. Die Oberflächen sind glatt und zeigen keine Texturen. Jedoch liegen oft mehrere Kristallblättchen übereinander, die dann stark gebogen sind. An der Oberfläche haftet Kristallstaub, der aus IrBr_3 und metallischem Iridium besteht. Die Kristalle sind resistent gegenüber Wasser, Mineralsäuren und selbst Königswasser. In Abb. 3 ist deutlich die pseudohexagonale Form der Kristalle zu erkennen. Die Aufnahme wurde mit einem Leitz-Mikroskop im Durchlicht hergestellt. Die Kristalle sind dünn und leicht gebogen, was an den Newtonschen Ringen auf den beiden rechten Kristallen zu erkennen ist.

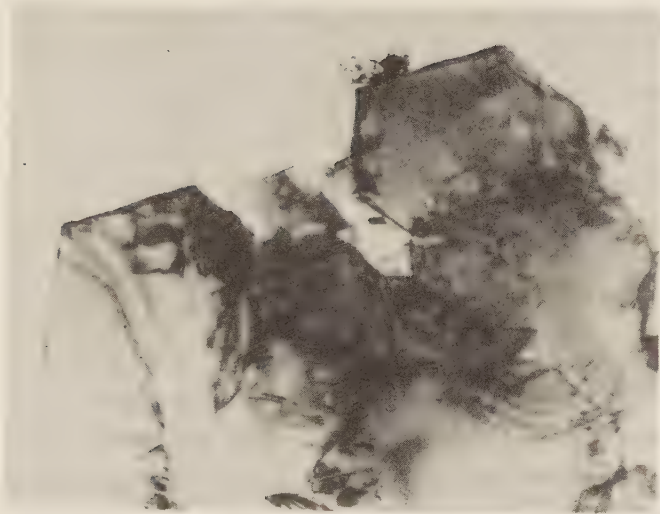


Abb. 3 Kristalle von Iridium(III)-bromid. (Leitz-Mikroskop,
Polarisationsfilter, Vergrößerung 1:30).

Das konoskopische Bild ändert sich bei Drehung des Objektisches.
Dieses läßt auf eine pseudohexagonale Symmetrie schließen.

3. Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung der Näherungsstruktur von IrBr_3 .

3.1 Zur Anfertigung von Röntgenbeugungsdiagrammen.

Mit einem Zweikreisgoniometer wurde der Kristall vorjustiert. Auf Grund der parallelen Flächen (0001) und $(000\bar{1})$ wurde die Zone $[00 \cdot 1]$ bestimmt, in der sich die monokline a- und b-Achse befinden müssen. Die monokline a-Achse ist dabei mit einer pseudohexagonalen a-Achse identisch. Der pseudohexagonale Kristall täuscht in der Zone $[00 \cdot 1]$ zwei weitere monokline a- und b-Achsen vor. Die Drehung um die Pseudoachsen ergibt Weissenberg- und Precession-Aufnahmen, die mit den Reflexen der echten Aufnahme fast deckungsgleich sind. Die aus diesen Diagrammen erhaltenen Patterson- und Fourier-Projektionen sind den echten Projektionen ähnlich. Die Diagramme zeigen jedoch Reflexe, die das Schema des reziproken Gitters zerstören. Erst durch genaue Auswertung der Precession-Aufnahmen können die monoklinen Achsen bestimmt werden.

3.2 Das reziproke Gitter und Ebenenstatistik.

Von demselben IrBr_3 -Kristall wurden Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um $[100]$, cone-axis und Precession-Aufnahmen mit den Precession-Achsen $[001]$ und $[010]$ hergestellt. Auf den Weissenberg-Aufnahmen um $[100]$ war deutlich zwischen starken Reflexen und diffusen Gitterstäben zu unterscheiden. In Abb. 4 sind neben den reinen

rechteckig eingezeichneten Reflexen diffuse Gitterstäbe im dreidimensionalen reziproken Gitter zu erkennen.

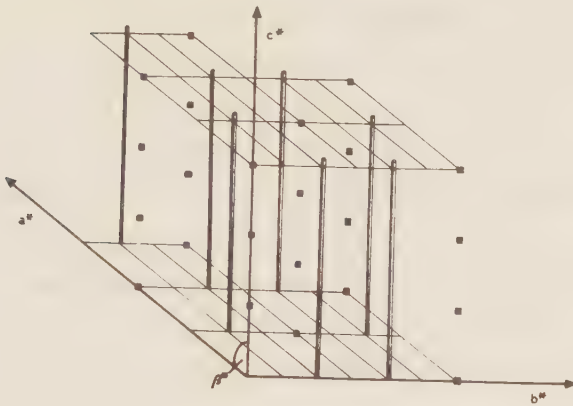


Abb. 4 Das dreidimensionale reziproke Gitter von IrBr_3

Precession-Aufnahmen mit beliebigen Translationsperioden längs $[001]$ zeigen nur punktförmige Reflexe. Ebenfalls punktförmige Reflexe konnten auf der nullten und dritten Schicht von Precession-Aufnahmen längs $[010]$ beobachtet werden, während die erste und zweite Schicht nur diffuse Gitterstäbe aufwies. Auch die cone-axis-Aufnahme mit der gleichen Precession-Achse enthielt Diffusitäten in der ersten und zweiten Schicht in Form von Kreisen. Die Reflexe der nullten und dritten Schicht zeigten die Zweizähligkeit der b-Achse an.

Eine Ebenenstatistik ergab für die starken, nicht diffusen Reflexe die folgenden Bedingungen:

$$h \ k \ l : \text{ nur mit } h + k = 2n$$

$$h \ 0 \ l : \text{ nur mit } (h = 2n)$$

$$0 \ k \ 0 : \text{ nur mit } (k = 2n)$$

Die vorliegenden Auslöschungsgesetze sind charakteristisch für die monoklinen Raumgruppen $C2$, Cm , $C2/m$.

Bei einer Verdreifachung der c -Gitterkonstante wird auch für Bereiche starker Intensitäten innerhalb der diffusen Gitterstäbe diese Auslöschungsbedingung nicht zerstört.

Die diffusen Stäbe treten nur auf, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$h \ k \ l : \text{ für } h = 2n \quad \text{gilt } k = 6n \pm 2$$

$$h \ k \ l : \text{ für } h = 2n-1 \quad \text{gilt } k = (6n-3) \pm 2$$

Wegen der Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen des IrBr_3 mit denen des α -Iridium(III)-chlorids wurden die Berechnungen zunächst mit der Raumgruppe $C2/m - C_{2h}^3$ (Nr. 12 der Internationalen Tabellen¹⁸⁾) durchgeführt.

3.3 Festlegung der Elementarzelle von IrBr_3

Für die Bestimmung der Elementarzelle wurden Guinier-, Zählrohr-goniometer-, Drehkristall-, Weißenberg- und Precession-Aufnahmen mit Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung bzw. Mo- $K\alpha$ -Strahlung hergestellt. Nach Auswertung der Precession-Aufnahmen konnte die Guinier-Aufnahme monoklin indiziert werden. Die 2θ -Werte der Aufnahme wurden den Daten der Zählrohrgoniometer-Aufnahme angeglichen. Die exakten Werte der Gitterkonstanten wurden dann durch Ausgleichsrechnung der $\sin^2\theta$ aus Guinier-Aufnahmen ermittelt. Durch zahlreiche Koinzidenzen war eine genauere Bestimmung nicht möglich. Es wurden folgende Gitterkonstanten gefunden:

$$a = 6,30 \pm 0,02$$

$$b = 10,98 \pm 0,02$$

$$c = 6,34 \pm 0,02$$

$$\beta = 108,7^\circ$$

Die Indizierung der Guinier-Aufnahme bringt Tabelle 1 (Seite 24). In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten IrBr_3 . Die hieraus errechnete Röntgendichte von $6,91 \text{ g/cm}^3$ stimmt mit der pyknometrischen Dichte aus kristallinem IrBr_3 $d_{\text{pyk}} = 6,82 \text{ g/cm}^3$ befriedigend überein.

Tabelle 1 Indizierung der Guinier-Aufnahme von IrBr_3

(Cu-K α -Strahlung)

Nr.	2ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	h	k	l
1	14,7	0,0164	0,01648	0	0	1
2	16,2	0,0199	0,01972	0	2	0
3	28,7	0,0614	0,06105 0,06197	1 2	3 0	0 1
4	29,9	0,0665	0,06592 0,06627 0,06675 0,06690	0 1 2 1	0 1 0 3	2 2 0 1
5	32,6	0,0788	0,07887	0	4	0
6	34,56	0,0882	0,08647 0,08817 0,09013	2 1 2	2 3 0	0 1 2
7	37,75	0,1042	0,10450 0,10570	2 1	0 3	1 2
8	43,69	0,1385	0,13803 0,13971	1 3	1 1	3 1
9	45,25	0,1480	0,14831	0	0	3
10	49,8	0,1773	0,17520 0,17746 0,17746	2 0 1	0 6 3	2 0 3
11	52,3	0,1942	0,19456 0,19492	3 2	3 2	0 2
12	58,6	0,2395	0,23942	1	6	1

Forts. Tabelle 1

Nr.	2λ	$\sin^2 2\lambda$ gef.	$\sin^2 2\lambda$ ber.	h	k	l
13	61,05	0,2668	0,26506 0,26702	2	2	$\bar{4}$ 0
14	64,15	0,2819	0,28133 0,28196 0,28218	1	6	2 1 $\bar{4}$
15	68,3	0,3151	0,31548	0	8	0
16	72,85	0,3524	0,35266	2	6	2
17	80,4	0,4166	0,41549 0,41597	2	0	4 0

3.4 Strukturberechnung

In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. In Anlehnung an den AlCl_3 -Typ wurden die zwölf Bromatome auf die allgemeine Punktlage 8(j) und die spezielle Punktlage 4(i) der Raumgruppe $\text{C2/m} \sim \text{C}_{2h}^3$ gesetzt.

$$(0, 0, 0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

$$8\text{Br in } 8(j) : \pm [\bar{x} \ y \ z ; x \ \bar{y} \ z]$$

$$\text{mit } x = 0,25 \quad y = 0,17 \quad z = 0,78$$

$$4\text{Br in } 4(i) : \pm [\bar{x} \ 0 \ z]$$

$$\text{mit } x = 0,23 \quad z = 0,22$$

Die vier Iridiumatome besetzen die spezielle Lage 4(g):

$$4\text{Ir in } 4(g) : \pm [0 \ y \ 0]$$

$$\text{mit } y = 0,17$$

Zur Ermittlung der Näherungsstruktur wurden 96 Reflexe herangezogen. Ausgewertet wurden (h0l)-, (h3l)- und (hk0)-Reflexe von Precession-Aufnahmen und die nicht diffusen Reflexe von (0kl)-Weissenberg-Aufnahmen. Ein Teil der Reflexe wurde mit einem Nonius-Mikro-Densitometer (Modell 2) photometriert. Außerdem wurden die Intensitäten der Reflexe durch Vergleich mit der Schwärzung eines Graukeils bestimmt. Aus den Intensitäten wurden durch Umrechnung mit Lorentz-Polarisationskorrekturen, die für jede Aufnahmetechnik tabelliert sind ¹⁹⁾, ²⁰⁾, die relativen beobachteten Strukturfaktoren F_o bzw. ihre Quadrate gewonnen. Außerdem standen zur Umrechnung der Intensitäten in die Werte von F und F^2 Programme für die elektronische Datenverarbeitungsanlage ZUSE Z-23 zur Verfügung.

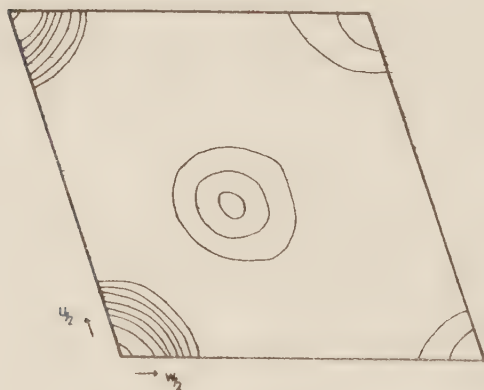


Abb. 5 Patterson-Projektion in Richtung [010]

Um die Richtigkeit des Strukturmodells zu beweisen, wurden Patterson-Synthesen durchgeführt. In Tabelle 20 des experimentellen Teils sind die Vektoren des Strukturmodells nach dem AlCl_3 -Typ und ihre Häufigkeit angegeben.

Abb. 5 zeigt die Patterson-Projektion entlang $[010]$. Die mit den F^2 -Werten von 28 Reflexen ($h0l$) berechnete Patterson-Projektion zeigt gut aufgelöste Maxima. Größe und Richtung der Vektoren aus der Patterson-Funktion entsprechen dem Strukturmodell, wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist. Es fallen bei dieser Projektion viele Vektoren zusammen.

Tabelle 2 Vektorenhäufigkeit bei der Patterson-Projektion in Richtung $[010]$.

u	w	Häufigkeit	Vektor	Höhe der Maxima
0	0	8	Ir-Ir	980
		36	Br-Br	
0,5	0	8	Ir-Ir	980
		36	Br-Br	
0,25	0,25	24	Ir-Br	530
0	0,5	36	Br-Br	340
0,5	0,5	36	Br-Br	340

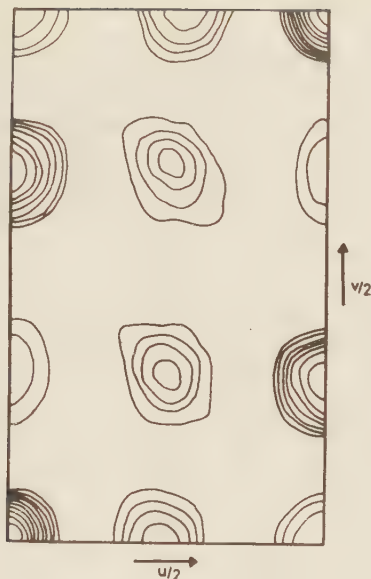
Die Patterson-Projektion in Richtung 001 wurde mit den F^2 -Werten von 47 Reflexen ($hk0$) gerechnet (s. Abb. 6). Aus Tabelle 3 ist die Übereinstimmung der gefundenen Patterson-Vektoren mit dem Strukturmodell zu entnehmen.

Tabelle 3 Beobachtete Vektorhäufigkeit bei der
Patterson-Projektion in Richtung $[001]$.

u	v	Häufigkeit	Vektor	Höhe der Maxima
0	0	4	Ir-Ir	1090
		12	Br-Br	
0,5	0,5	4	Ir-Ir	1090
		12	Br-Br	
0	0,33	2	Ir-Ir	740
		12	Br-Br	
0,5	0,17	2	Ir-Ir	740
		12	Br-Br	
0,25	0	8	Ir-Br	380
0,25	0,17	8	Ir-Br	370
0,25	0,33	8	Ir-Br	370
0,25	0,5	8	Ir-Br	380
0	0,17	12	Br-Br	140
0	0,5	12	Br-Br	180
0,5	0	12	Br-Br	180
0,5	0,33	12	Br-Br	140

Abb. 6 Patterson-Projektion

längs $[001]$. Die Projektion
wird bei $v = \frac{1}{2}$ gespiegelt.



3.5 Differentialsynthese und Atomlagen

Da die Patterson-Synthese mit dem Strukturmodell des AlCl_3 -Typs zu deuten war, wurde durch abwechselnde Folgen von Differentialsynthesen und Fourier-Analysen die Lage der Atome in der Elementarzelle bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Parameter der Metalle bei der Berechnung sich kaum verändern. Aus der Differentialsynthese wurden folgende Parameter erhalten:

Tabelle 4 Parameter der Ir- und Br-Atome der Näherungsstruktur.

	x	y	z
Ir 4(g)	0	0,1667	0
Br 8(j)	0,2474	0,1715	0,7718
Br 4(i)	0,2334	0	0,2264

Mit diesen Parametern wurden die Struktur Faktoren berechnet. Die Zusammenstellung der berechneten Struktur Faktoren F_c und der relativen, beobachteten Struktur Faktoren F_o für die Reflexe (hk0), (h0l), (h3l) und (0kl) erfolgt gesondert und ohne Angleichung der einzelnen Zonen.

Tabelle 5 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(hk0)}$.

h	k	0	F_c	F_o	h	k	0	F_c	F_o
1	1	0	162	101	0	6	0	643	632
3	1	0	99	52	2	6	0	- 70	-303
5	1	0	225	176	4	6	0	684	589
0	2	0	-160	- 95	1	7	0	158	124
2	2	0	-128	-127	0	8	0	-196	-185
4	2	0	-168	-130	2	8	0	-100	0
1	3	0	-279	-384	4	8	0	-235	-286
3	3	0	-310	-413	1	9	0	-300	-237
5	3	0	-266	-315	3	9	0	-362	-349
0	4	0	-116	- 61	0	10	0	- 85	- 63
2	4	0	-166	-159	2	10	0	-244	-202
4	4	0	-131	- 72					
1	5	0	157	139					
3	5	0	100	52					
5	5	0	244	286					

Tabelle 6 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(h0l)}$ *

h	0	l	F_c	F_o	h	0	l	F_c	F_o
2	0	0	- 78	182	2	0	-1	220	216
4	0	0	350	351	4	0	-1	175	171
					6	0	-1	92	110
2	0	1	171	199	2	0	-2	528	394
4	0	1	180	202	4	0	-2	- 35	67
					6	0	-2	206	243
2	0	2	420	344	2	0	-3	296	229
4	0	2	- 17	0	4	0	-3	91	87
6	0	2	128	132	6	0	-3	122	118
					4	0	-4	275	253
2	0	3	241	238					
2	0	4	- 3	0	4	0	-5	184	132
4	0	4	142	127	2	0	-6	180	144
					4	0	-6	8	0
2	0	5	13	0	6	0	-6	115	204
4	0	5	99	130					
					2	0	-7	139	152
2	0	6	111	108					

Tabelle 7 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(h3l)^{\circ}}$

h	3	l	F_c	F_o	h	3	l	F_c	F_o
5	3	0	-118	122	1	3	-4	-289	215
7	3	0	-102	150	3	3	-4	- 67	72
3	3	1	40	45	5	3	-4	-196	179
5	3	1	-272	224	7	3	-4	- 48	66
3	3	2	- 94	43	1	3	-5	- 3	11
5	3	2	-163	136	3	3	-5	-280	261
1	3	3	26	75	5	3	-5	2	13
3	3	3	-295	329	7	3	-5	-165	181
1	3	4	- 47	11	3	3	-6	-218	224
3	3	4	-204	225	5	3	-6	- 19	14
1	3	5	-245	215	7	3	-6	-128	150
1	3	6	-198	191	1	3	-7	-160	195
5	3	-1	30	38	3	3	-7	- 22	0
7	3	-1	-199	208	5	3	-7	-148	129
5	3	-2	-116	143	1	3	-8	-153	131
7	3	-2	-107	131	3	3	-8	8	0
3	3	-3	32	52	5	3	-8	-138	132
5	3	-3	-300	295					
7	3	-3	13	14					

Tabelle 8 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(Ok1)}$.

O	k	l	F_c	F_o	O	k	l	F_c	F_o
0	2	0	-160	118	0	0	3	134	319
0	4	0	-115	71	0	2	3	-140	58
0	6	0	636	560	0	4	3	-155	103
0	8	0	-193	281	0	6	3	141	244
0	10	0	- 82	0					
0	12	0	790	548	0	0	4	587	591
					0	2	4	-156	0
0	0	1	350	216	0	4	4	-125	0
0	2	1	-145	88	0	6	4	619	504
0	4	1	-137	131					
0	6	1	332	431	0	0	5	536	609
0	8	1	-151	0	0	2	5	-152	0
0	10	1	-146	0	0	4	5	-130	0
0	12	1	421	409	0	6	5	583	512
0	0	2	- 78	271					
0	2	2	-129	98					
0	4	2	-165	151					
0	6	2	- 58	289					

Der als Kriterium für gute Übereinstimmung der beobachteten Strukturfaktoren F_o und der durch die Strukturannahme berechneten Strukturfaktoren F_c verwendete R-Faktor wurde aus den Intensitäten der Reflexe der einzelnen Zonen bestimmt.

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_c|}$$

Tabelle 9

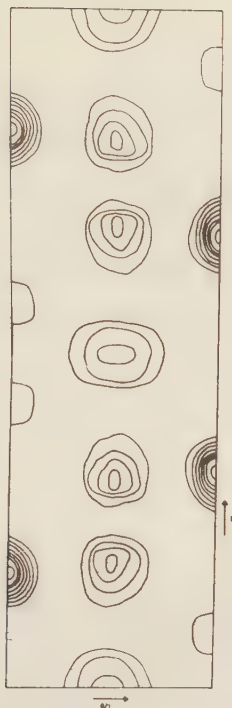
Zone	Anzahl der Reflexe	R-Wert
h k 0	28	0,236
h 0 l	32	0,172
h 3 l	36	0,160
0 k l	25	0,296

Die Übereinstimmung der berechneten Strukturfaktoren F_c mit den beobachteten Strukturfaktoren F_o ist wenig befriedigend, dies ist jedoch im Hinblick auf die spätere Aufklärung der Fehlordnung erklärlich.

In Abb. 7 ist die Fourier-Projektion der Struktur des IrBr_3 längs $[001]$ zu sehen. Die Projektion zeigt eine gute Auflösung ohne Hinweis auf größere Abbrucheffekte.

Abb. 7

Elektronendichteprojektion
von IrBr_3 längs $[001]$.



3.6 Diskussion der Näherungsstruktur

Das Gitter des Iridium(III)-bromids besteht aus einer annähernd kubischdichtesten Kugelpackung der im Vergleich zu den Iridium-Ionen sehr großen Brom-Ionen. Die Metalle besetzen die oktaedrischen Lücken jeder zweiten Schicht zu $\frac{2}{3}$ und zwar in der Form eines sechseckigen Wabenmusters. Die Iridium-Iridium-Abstände wurden dabei zu $3,64 \text{ \AA}$ bzw. $3,66 \text{ \AA}$ bestimmt. Die polarisierende Wirkung der Ir^{3+} -Ionen bewirkt, daß sich Brom-Iridium-Brom-Schichten ausbilden, die untereinander durch Van-der-Waalsche Kräfte verbunden sind. Das bedeutet, daß sich der Abstand zwischen

zwei Bromschichten, zwischen denen sich keine Metalle befinden, zu dem Abstand der Bromschichten mit Metallen wie 1,2 : 1 verhält. Die einzelnen Schichten liegen parallel zur a-b-Ebene, die der makroskopischen Blättchenebene entspricht. Ein ähnliches Aufbauprinzip findet man auch beim Chrom(III)-chlorid ²¹⁾, ²²⁾, jedoch ist die Anordnung der Schichten zueinander verschieden.

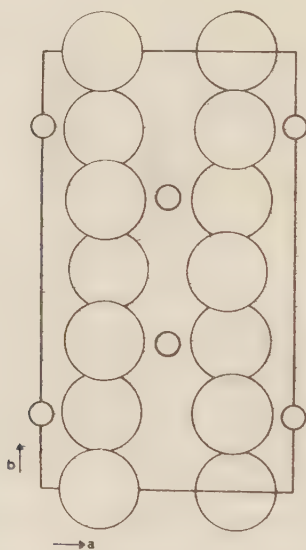


Abb. 8 Projektion der Elementarzelle von Iridium(III)-bromid auf die a-b-Ebene.

4. Isotypiebeziehung zwischen den Trihalogeniden des Iridiums.

Schon aufgrund des äußeren Habitus kann man auf eine Isotypie zwischen α - IrCl_3 , IrBr_3 und IrJ_3 schließen. Diese Verbindungen kristallisieren in Form pseudohexagonaler Blättchen. Vom Iridium(III)-chlorid über das Bromid zum Jodid tritt eine Farbvertiefung ein. Während IrCl_3 hellgrün und IrBr_3 dunkelgrün ist, weist IrJ_3 eine rötlich-braune Farbe auf. Abb. 9 zeigt eine Guinier-Aufnahme dieser drei Verbindungen. Bei gleicher Indizierung vergleichbarer Reflexe verkleinern sich die 2θ -Werte zum IrJ_3 hin, was auf eine Vergrößerung der Gitterkonstanten deutet.

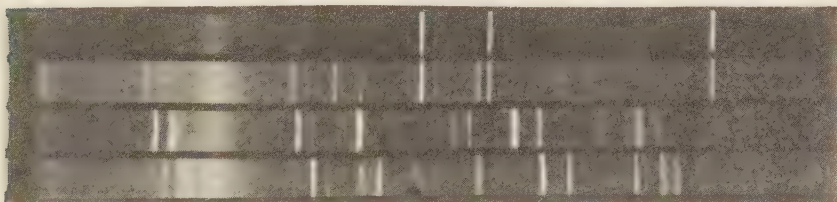


Abb. 9 Guinier-Aufnahme. Von oben nach unten: Ir, IrJ_3 , IrBr_3 , α - IrCl_3 (Cu-K α -Strahlung (30 kV, 18 mA) 10h)

Unter Annahme der Isotypie wurden die Gitterkonstanten für IrJ_3 berechnet, die der Tabelle 11 zu entnehmen sind. Die Intensitätsberechnung der Pulveraufnahme des IrJ_3 unter Verwendung der für das IrBr_3 bestimmten Atomparameter ergaben nur wenig befriedigende Ergebnisse.

Die Aufstellung der Beugungslinien aus der Guinier-Aufnahme (Abb. 9) von IrJ_3 ist in nachstehender Tabelle 10 enthalten. Eine Zuordnung der Linien ist durch Koinzidenzen erschwert.

Tabelle 10 Indizierung des Pulverdiagramms von IrJ_3

Nr.	2ϑ	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	h	k	l
1	13,8	0,0140	0,01419	0	0	1
2	15,2	0,0175	0,01719	0	2	0
3	26,8	0,0537	0,05313 0,05420	1	3	0 1
4	28,1	0,0589	0,05777 0,05789 0,05847 0,05856	2	0	0 1 1 1
5	32,0	0,0760	0,07496 0,07616	2	2	0 1
6	34,8	0,0894	0,08965 0,09219	2	0	1 2
7	46,3	0,1545	0,15428 0,15475	1	3	3 0
8	48,5	0,1686	0,16710 0,16866 0,16894	2	2	2 0 1
9	54,3	0,2096	0,20901 0,20939 0,20987	2	6	1 1 1
10	57,4	0,2306	0,23042 0,23107 0,23131	4	1	1 0 4

Um einen Überblick über die Isotypiebeziehung der Edelmetall-trihalogenide zu geben, wurden die Gitterkonstanten der bisher bekannten im AlCl_3 - oder CrCl_3 -Typ kristallisierenden Verbindungen aufgestellt.

Tabelle 11 Elementarzellenabmessungen von Edelmetalltrihalogeniden, die im CrCl_3 - bzw. AlCl_3 -Typ kristallisieren.

	a Å	b Å	c Å		Typ	Lit.
IrBr_3	6,3	10,98	6,34	108,7	AlCl_3	
IrJ_3	6,74	11,75	6,8	108,0	AlCl_3	
$\alpha\text{-IrCl}_3$	5,99	10,37	5,99	109,4	AlCl_3	2)
RhCl_3	5,95	10,30	6,03	109,2	AlCl_3	8)
RhBr_3	6,27	10,85	6,35	109,0	AlCl_3	7)
RhJ_3	6,77	11,72	6,83	109,3	AlCl_3	7)
$\alpha\text{-RuCl}_3$	5,97	10,33	6,08	109,15	CrCl_3	6)

Die Abmessungen der im CrCl_3 -Typ kristallisierenden $\alpha\text{-RuCl}_3$ -Verbindung wurde zur besseren Übersicht zur monoklinen Aufstellung transformiert. Dabei wurde die c-Gitterkonstante gedrittelt.

B. Über die Ursachen der Fehlordnungserscheinungen bei den in

Schichtengittern kristallisierenden Edelmetalltrihalogeniden.

1. Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung der Fehlordnungsstruktur des Iridium(III)-bromids.

1.1 Untersuchung der diffusen Fehlordnungsreflexe.

Ideal geordnete Einkristalle ergeben Röntgenbeugungsdiagramme mit punktförmigen Reflexen. Ergibt die Beugung an Kristallen neben scharfen Reflexen auch stäbchenförmige Diffusitäten, so deuten diese auf die Störung mindestens einer Periodizität im Kristallgitter hin. Solche diffusen Stäbe verlaufen im reziproken Gitter von IrBr_3 in Richtung c^* senkrecht zu geordneten Netzebenen (Abb. 4). Damit ist die Interferenzbedingung für die Periode in c^* gestört.

Vergleichbare Fehlordnungen wurden bei verschiedenen im AlCl_3 - oder CrCl_3 -Typ kristallisierenden Edelmetalltrihalogeniden beobachtet 4), 7), 8), 27). Durch Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme von RhBr_3 , $\alpha\text{-IrCl}_3$ und IrBr_3 konnten diffuse Gitterstäbe an gleichen reziproken Gitterplätzen beobachtet werden. Die 1967 von FLETCHER 4) auf Pulveraufnahmen des $\alpha\text{-RuCl}_3$ gefundenen zusätzlichen Reflexe, die dem Indizierungsschema einer CrCl_3 -Anordnung nicht genügen, lassen sich über folgende Matrix einem

diffusen Gitterstab des reziproken Gitters von IrBr_3 zuordnen.

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Umrechnungsmatrix} \\ (h \ k \ l)_{\text{hex.}} \longrightarrow (h \ k \ l)_{\text{mon.}} \end{array}$$

Die Gitterkonstante c der monoklinen Zelle ist gegenüber der IrBr_3 -Struktur vervielfacht. Es ist anzunehmen, daß auch bei anderen Trihalogeniden, die dem AlCl_3 - oder dem CrCl_3 -Typ angehören, gleiche Erscheinungen auftreten (s. Tabelle 11), die durch gleiche Ursachen hervorgerufen werden. Deshalb erschien die Untersuchung der Fehlordnungerscheinungen beim IrBr_3 von besonderem Interesse, da die hier gewonnenen Erkenntnisse auf die Verhältnisse der anderen Verbindungen (Tabelle 11) übertragbar erscheinen.

Wie in jedem Kristall, können Frenkel-Schottky-Fehlstellen und Kristallbaufehler, z.B. Versetzungen oder chemische Inhomogenitäten auftreten, welche die periodische Struktur der Schicht örtlich stören. Sie äußern sich jedoch nicht als stäbchenförmige Diffusitäten auf Röntgenbeugungsdiagrammen, sondern machen sich lediglich als diffuse Untergrundschwärzung bemerkbar. Derartige Ursachen können daher für die Entstehung der diffusen Reflexe des IrBr_3 ausgeschlossen werden.

Die Intensität der Diffusitäten ändert sich von Kristall zu Kristall, so daß allgemeingültige Aussagen nur über die Art der

Störung der Periodizität zu machen sind. Quantitative Bestimmungen von Fernordnungen lassen sich nur für individuelle Kristalle vornehmen.

Zunächst erschien es diskutabel, für das Auftreten der beschriebenen Diffusitäten in den Röntgenaufnahmen des IrBr_3 einen teilweisen Modifikationswechsel, vergleichbar dem des Wechsels von der α - zur β -Struktur des Iridium(III)-chlorids ^{2), 3)}, also den Wechsel von der Schicht-zur Raumnetzstruktur, verantwortlich zu machen. Da bei diesem Modifikationswechsel auch Gitterplätze zwischen den Schichten von Metallatomen besetzt werden, spricht der bereits beschriebene Verlauf der Diffusitäten senkrecht zu geordneten Netzebenen gegen diese Annahme. Eine Besetzung der Zwischenschichten, wie sie im $\beta\text{-IrCl}_3$ ³⁾ gefunden wurden, kann nach der Auswertung der Patterson-Projektion auf (010) ausgeschlossen werden. Der Vektor $u, \frac{1}{2}$ müßte bei diesem Strukturmodell in dieser Projektion stärker auftreten als er beobachtet wurde.

Wie aus der AlCl_3 -Grundstruktur des IrBr_3 zu entnehmen war, wird jede Br-Ir-Br-Schicht aus über gemeinsame Kanten verknüpften IrBr_6 -Oktaedern gebildet. Jede Schicht ist mit der anderen identisch. Die Bindungskräfte innerhalb dieser Schichten sind groß. Zwischen den Br-Ir-Br-Schichten sind nur Van-der-Waalsche Kräfte wirksam, die eine gegenseitige Verschiebung der Schichtpakete zulassen. Daher wurden im Verlauf dieser Arbeit Strukturmodelle entworfen, die

die Einheitlichkeit jeder Schicht bewahren. Zur Deutung der diffusen Fehlordnungsreflexe wurden folgende Strukturmodelle untersucht:

- a) Die Bromschichten sind parallel zueinander unter Beibehaltung der verzerrt oktaedrischen Umgebung der Iridium-Atome verschoben.
- b) Die Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete sind zueinander parallel so verschoben, daß für die Bromlagen eine ABABAB-Schichtung entsteht.
- c) Die Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete sind so zueinander parallel verschoben, daß für die Bromlagen die gleiche Schichtung ABCABC resultiert, wie bei der AlCl_3 -Grundstruktur.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Betrachtungen und Berechnungen im hexagonalen und monoklinen System durchgeführt. Es ist vorteilhaft, Halogenschichten im hexagonalen System einheitlich mit großen lateinischen Buchstaben ABC, im monoklinen mit kleinen Buchstaben abc zu bezeichnen. Aus praktischen Gründen wurden die hexagonalen Elementarzellen rhombisch ($a_{rh} = a_{hex}$; $b_{rh} = a_{hex} \sqrt{3}$) aufgestellt. Die idealisierten Projektionen werden längs $[010]$ in monokliner und rhombischer Aufstellung angegeben. Die Ermittlung der kalkulierten Strukturaktoren wurden zunächst mit P_1 -Aufstellung ohne Festlegung auf eine Raumgruppe vorgenommen. Die verwen-

deten Parameter für die nachfolgend genannten Modelle befinden sich im experimentellen Teil.

1.2 Strukturmodelle zur Deutung der diffusen Fehlordnungsreflexe.

1.21 Strukturmodelle, in denen die Bromschichten parallel zueinander unter Beibehaltung der verzerrt oktaedrischen Umgebung der Iridium-Atome verschoben sind.

Da die Variation in der Aufeinanderfolge der Schichten Fehlordnungen hervorruft, wurde im ersten Ansatz ein Modell entwickelt, welches nur die Verschiebung von Bromschichten zueinander berücksichtigt. Beim AlCl_3 -Modell für das IrBr_3 bilden die Bromschichten eine kubischdichteste Packung ABCABC. In monokliner Aufstellung ergibt sich dagegen die Folge ababab in Richtung $[001]$, wie in Abb. 10 zu erkennen ist. Analog zu Fehlordnungserscheinungen bei der CdJ_2 -Struktur ^{23), 24), 25)} wurde angenommen, daß die Iridium-Atome ihre Gitterplätze beibehalten, denn die Bromschichten, zwischen denen Metallatome liegen, lassen sich ohne die energetischen Verhältnisse im Gitter wesentlich zu stören, vertauschen.

Abb. 10

Projektion der IrBr_3 -Struktur
auf (010) in rhombischer bzw.
monokliner Aufstellung.

Kleine Kreise: Ir

Große Kreise: Br

Die y-Parameter sind als Viel-
fache von $\frac{1}{12} b$ angegeben.

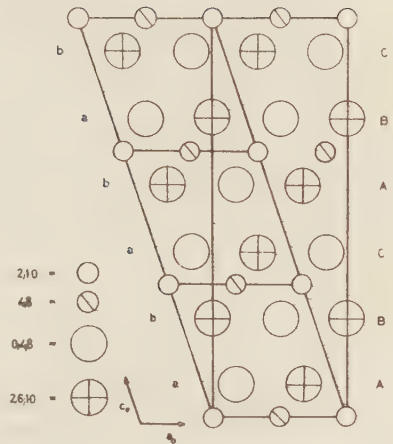


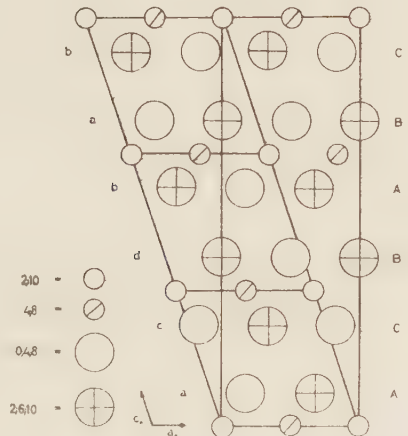
Abb. 11

Projektion der IrBr_3 -Struktur
auf (010) (bei gestörter Brom-
schichtenfolge) in rhombischer
bzw. monokliner Aufstellung.

Kleine Kreise: Ir

Große Kreise: Br

Die y-Parameter sind daneben als
Vielfache von $\frac{1}{12} b$ angegeben.



Diese Vertauschung der Bromschichten A und B entspricht einer Drehung der Koordinationsoktaeder einer Br-Ir-Br-Schicht um etwa 90° um die Achse parallel zu $[010]$, die durch das Metallatom verläuft. Die Anordnung der idealisierten Koordinationsoktaeder zweier aufeinanderfolgender Schichten in diesem Strukturmodell des IrBr_3 zeigen Abb. 12 und 13.

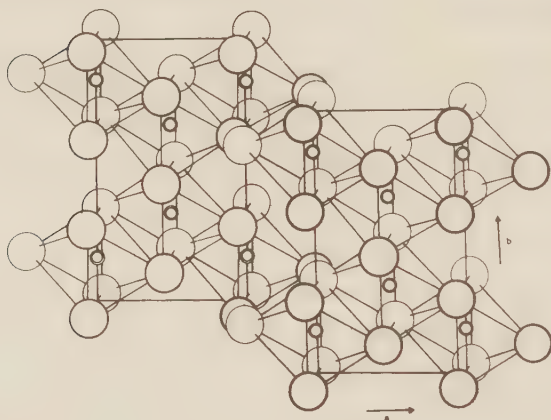


Abb. 12 Anordnung der Koordinationsoktaeder des Grundmodells des IrBr_3 in der ungestörten Folge der Bromschichten.

Die IrBr_6 -Oktaeder weisen mit ihren parallelen Dreiecksflächen in jeder Schicht in die gleiche Richtung (Abb. 12). Wird eine Oktaederlage gedreht (Abb. 13), so ist die gestörte Folge acdbab (Abb. 11) im Gegensatz zur ungestörten Folge ababab (Abb. 10) zu erkennen.

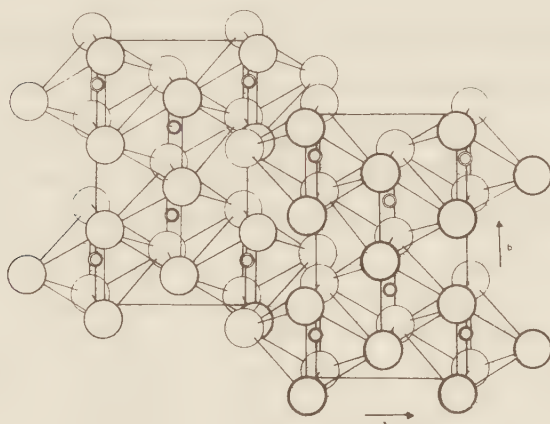


Abb. 13 Anordnung der Koordinationsoktaeder im Modell des IrBr_3 in der gestörten Folge der Bromschichten nach Drehung der Koordinationsoktaeder.

Für das Strukturmodell mit gestörten Folgen der Bromschichten wurden die kalkulierten Strukturaktoren F_c berechnet und mit den beobachteten relativen Strukturaktoren F_o verglichen.

Die Ergebnisse der Berechnungen erklären nur, daß die beobachteten Diffusitäten durch eine Störung im Wechsel der Bromschichten verursacht werden könnten. Allerdings fordern sie auch Reflexe in den reziproken Gitterebenen ($h0l$) und ($h\bar{3}l$), die aber in Röntgenbeugungsaufnahmen des IrBr_3 nicht aufzufinden sind.

In nachstehender Tabelle sind die zusätzlichen Reflexe in den Zonen ($h0l$) und ($h\bar{3}l$) aufgeführt.

Tabelle 12 Zusätzlich geforderte Strukturaktoren bei einer gestörten Folge der Bromschichten.

h	k	l	F_c	h	k	l	F_c
5	3	1	269	2	0	1	261
3	3	2	22	4	0	1	330
5	3	2	289	4	0	2	272
5	3	4	155	2	0	2	25
1	3	7	161	2	0	4	351
1	3	10	371	2	0	5	410
1	3	11	392	4	0	5	95
7	3	-1	183	2	0	8	116
5	3	-2	87	2	0	13	188
7	3	-2	247	4	0	13	108
5	3	-4	299	2	0	14	111
7	3	-4	212	4	0	14	110

1.22 Strukturmodelle, bei denen Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete zueinander parallel verschoben sind.

Da eine gestörte Folge der Halogenlagen die Fehlordnungserscheinungen nicht erklären konnten, wurde ein weiteres Modell entworfen, bei welchem die gegenseitige Verschiebung von Brom-Iridium-Brom-Schichtpaketen zueinander vorausgesetzt wurde. Es ist möglich, die Schichtpakete so zu verschieben, daß für die Brom-Atome eine hexagonal dichteste oder kubisch dichteste Packung resultiert. Werden die Brom-Atome in die ABAB-Folge geordnet, so gibt es für jede der drei Metallschichten drei unabhängige Möglichkeiten für die Besetzung der oktaedrischen Lücken. Sie lassen sich durch Translation in a um x und in b um y vom Grundtyp (Tabelle 13) ableiten.

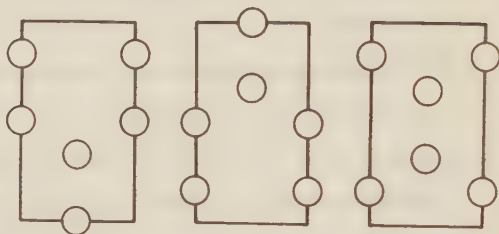
Tabelle 13 Translation der Metallparameter bei kubisch- und hexagonal dichtester Packung der Atome.

Typ	x	y	Schicht	
			hex.	kub.
1	0	0	0	0,1,2
2	0	$\frac{2}{3}$	0	0,1,2
3	0	$\frac{1}{3}$	0	0,1,2
4	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1	
5	$\frac{1}{3}$	0	1	
6	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1	
7	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	2	
8	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	2	
9	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	2	

Abb. 14 Mögliche Besetzungen der oktaedrischen Lücken der einzelnen Schichten in a-b-Ebenen in monokliner Aufstellung.

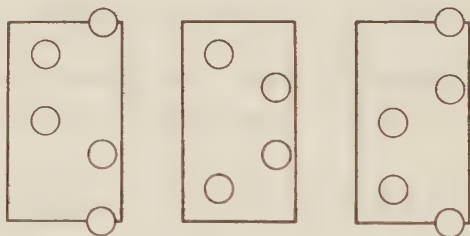
gilt für:

nullte Schicht der
hexagonaldichtesten Packung
alle Schichten
der kubischdichtesten Packung



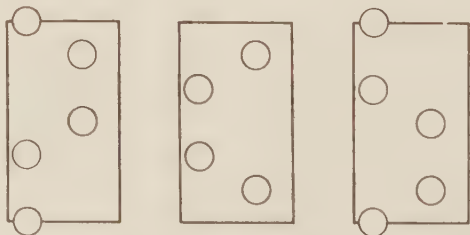
gilt für:

erste Schicht der
hexagonaldichtesten Packung



gilt für:

zweite Schicht der
hexagonaldichtesten Packung



Da aus den vorhergehenden Berechnungen folgt, daß eine Wechselstruktur ausgeschlossen ist, braucht nur die hexagonaldichteste und kubischdichteste Packung der Brom-Atome in Betracht gezogen zu werden. Die Translationen der Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete wurden daher so vorgenommen, daß sie einmal zur hexagonaldichtesten, zum andern zur kubischdichtesten Kugelpackung der Brom-Atome führten. Im erstgenannten Fall liegt damit eine Schichtenfolge ABABAB vor, die auch im Gittertyp BiJ_3 auftritt. Im Falle der kubischdichtesten Packung bleibt dagegen der ursprüngliche Schichtenwechsel ABCABC erhalten, wie im Aufbau des CrCl_3 -Typs.

1.23 Translation des IrBr_3 -Gitters in die Struktur des BiJ_3 -Typs.

Die aus drei identischen Schichtpaketen bestehende Elementarzelle wird durch Translation nach Typ 7 der zweiten bzw. Typ 6 der ersten Schicht (s. Tabelle 13, Abb. 14) in die BiJ_3 -Struktur überführt.

BiJ_3 kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^2$ mit folgenden Punktlagen ²⁸⁾:

$$R\bar{3} - C_{3i}^2 \quad ; \quad (0 \ 0 \ 0 \quad \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{2}{3} \quad \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{3})$$

$$\text{Metall} \quad (6c) \quad + \quad [0 \ 0 \ z]$$

$$\text{mit } z = \frac{1}{3}$$

$$\text{Halogen} \quad (18f) \quad + \quad [x \ y \ z \ ; \ \bar{y} \ x-y \ z \ ; \ y-x \ \bar{x} \ z]$$

$$\text{mit } x = \frac{1}{3} \quad y = \frac{1}{3} \quad z = \frac{7}{12}$$

Durch die Matrix wird die hexagonale Aufstellung in die rhombische überführt.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Umrechnungsmatrix} \\ (x \ y \ z)_{\text{hex.}} \longrightarrow (x \ y \ z)_{\text{rhomb.}} \end{array}$$

Nach einer Nullpunktverschiebung um $x = \frac{1}{2}$ erhält man die Projektion auf (001) der Atomanordnung des BiJ_3 (Abb. 15). Eine weitere Transformationsmatrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Umrechnungsmatrix} \\ (x \ y \ z)_{\text{rhomb.}} \longrightarrow (x \ y \ z)_{\text{mon.}} \end{array}$$

überführt die Punktlagen der rhombischen Zelle in die der monoklinen, deren Projektion auf (010) in Abb. 15 zu erkennen ist.

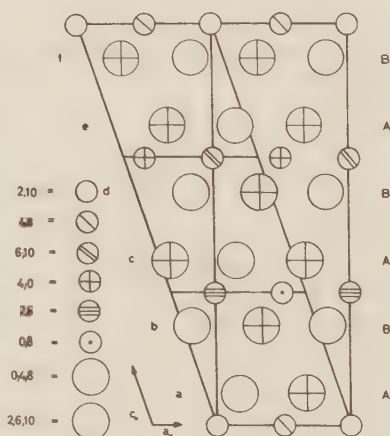
Abb. 15

Projektion der BiJ_3 -Struktur auf (010) in rhombischer bzw. monokliner Aufstellung.

Kleine Kreise: Bi

Große Kreise: J

Die y-Parameter sind daneben als Vielfache von $\frac{1}{12} b$ angegeben.



Der Zusammenhang der Atomanordnung im Gitter des IrBr_3 (Abb. 10) mit jener im BiJ_3 (Abb. 15) ist ersichtlich. Nach Translation des ersten Schichtpaketes um $x = \frac{2}{6}$, des zweiten um $x = \frac{1}{6}$ gleichen die Projektionen auf (010) beider Strukturen einander.

Die Identität beider Strukturen wird durch eine Translation beider Schichten um $y = \frac{2}{6}$ bzw. $y = \frac{1}{6}$ gewonnen.

1.24 Translation des IrBr_3 -Gitters in die Struktur des CrCl_3 -Typs

Die Überführung der Elementarzelle des IrBr_3 in die Struktur des CrCl_3 -Typs gelingt in analoger Operation. Dabei wird das erste und zweite Schichtpaket nach Typ 3 (Tabelle 13) transformiert. Beim CrCl_3 -Typ werden in der Raumgruppe $P3_1 12 - D_3^3$ folgende Punktlagen besetzt ²⁹⁾:

$$P3_1 12 - D_3^3$$

Metall	(3b)	$\left[x \bar{x} \frac{2}{3} ; x \ 2x \ 0 ; 2\bar{x} \bar{x} \frac{1}{3} \right]$
Metall (1)		$x = \frac{2}{9}$
Metall (2)		$x = \frac{5}{9}$
Halogen	(6c)	$\left[x \ y \ z ; \bar{y} \ x-y \ z+\frac{1}{3} ; y-x \ \bar{x} \ z+\frac{2}{3} \right]$ $\left[y-x \ y \ \bar{z} ; \bar{y} \ \bar{x} \ \frac{1}{3} -z ; x \ x-y \ \frac{1}{3} -z \right]$
Halogen (1)		$x = \frac{2}{9} \quad y = \frac{4}{9} \quad z = \frac{3}{12}$
Halogen (2)		$x = \frac{5}{9} \quad y = \frac{1}{9} \quad z = \frac{3}{12}$
Halogen (3)		$x = \frac{8}{9} \quad y = \frac{7}{9} \quad z = \frac{3}{12}$

Von der hexagonalen Aufstellung kommt man über folgende Umrechnungsmatrix zur rhombischen:

$$\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Umrechnungsmatrix} \\ (xyz)_{\text{hex.}} \longrightarrow (xyz)_{\text{rhomb.}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a_{\text{rhomb.}} = [10 \cdot 0] \\ b_{\text{rhomb.}} = [12 \cdot 0] \\ c_{\text{rhomb.}} = [00 \cdot 1] \end{array}$$

Nach einer Nullpunktverschiebung um $x = \frac{1}{2}$ und $y = \frac{1}{9}$ ist die Identität der Projektion auf (010) mit der des IrBr_3 aus Abb. 16 ersichtlich. Die Parameter des monoklinen Typs dieser Zelle sind über die gleiche Matrix wie beim BiJ_3 angegeben zu erhalten.

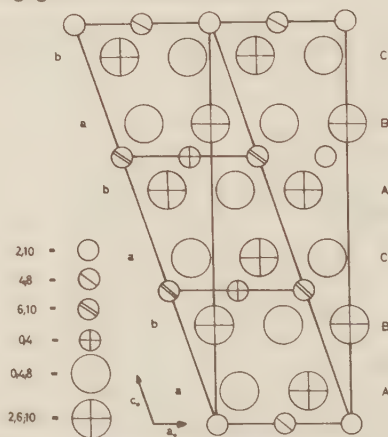
Abb. 16

Projektion der CrCl_3 -Struktur auf (010) in rhombischer bzw. monokliner Aufstellung.

Kleine Kreise: Cr

Große Kreise: Cl

Die y-Parameter sind als Vielfache von $\frac{1}{12} b$ angegeben.



Durch eine Translation des ersten und zweiten Schichtpaketes um $y = \frac{2}{6}$ wird die Struktur des CrCl_3 in die des IrBr_3 überführt.

1.3 Ergebnisse der Berechnungen nach Verschiebung der Schichtpakete Brom-Iridium-Brom in die ABABAB- bzw. in die ABCABC-Folge der Halogenatome.

Obwohl das Ausgangsmodell des AlCl_3 -Typs die Symmetrie $\text{C}_{2/m}$ hat, wurde bei den Berechnungen eine P1 -Symmetrie angenommen, um die Möglichkeit der Parameterveränderung für alle Atome zu haben.

Bei den Berechnungen der Strukturfaktoren F_c wurde nur die Annäherung der beiden Halogenschichten, zwischen denen Metallatome liegen, berücksichtigt. Eine weitergehende Verzerrung, wie sie in der Realstruktur vorliegt, wurde nicht berücksichtigt.

Unter Beibehaltung der jeweiligen Halogenfolgen lassen sich die Verschiebungen der Schichtpakete auch nur durch Veränderung der Lagen der Metallatome des betreffenden Paketes durchführen. Dabei bleibt innerhalb der Schicht die Geometrie der Iridium-Atome zueinander erhalten. (Wabenförmiges Sechseckmuster).

Den Berechnungen, bei denen die Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete so verschoben werden, daß eine Schichtenfolge ABABAB für die Halogen-Atome resultiert, lagen die Gitterparameter der Brom-Atome der Tabelle 21 im experimentellen Teil zugrunde.

Folgende zusätzliche stärkste Struktur Faktoren F_c von (h0l)

werden bei einer Translation des ersten Schichtpaketes um

$x = \frac{1}{3}$ und $y = \frac{1}{3}$, des zweiten Paketes um $x = \frac{1}{6}$ und $y = \frac{1}{6}$ gefordert:

h	0	l	F_c	h	0	l	F_c
2	0	1	97	2	0	7	683
4	0	2	324	2	0	10	176
2	0	4	634	4	0	11	64

Im Gegensatz zu allen vorangegangenen Strukturvorschlägen werden sämtliche Auslöschungsbedingungen von (hk0), (h0l) und (h3l) erfüllt, wenn die Translation der Schichtpakete in die kubischdichteste Packung der Brom-Atome ABCABC vorgenommen wird. Berechnungen wurden für folgende Translationen durchgeführt:

Nr.	0. Schicht	1. Schicht	2. Schicht	Strukturtyp
1)	$y = 0$	$y = 0$	$y = 0$	$AlCl_3$
2)	$y = 0$	$y = \frac{1}{3}$	$y = \frac{1}{3}$	$GrCl_3$
3)	$y = 0$	$y = \frac{2}{3}$	$y = \frac{1}{3}$	--
4)	$y = 0$	$y = \frac{2}{3}$	$y = \frac{2}{3}$	--

Wird die kubischdichteste Kugelpackung eingehalten und nur eine Verschiebung der Metallatome bei entsprechender Vervielfachung der c-Gitterkonstanten vorgenommen, so gehorchen die Punktlagen

sämtlicher Atome der Raumgruppe $C2 = C_2^3$. Dabei werden die folgenden Punktlagen sowohl von den Metallatomen als auch Halogenatomen besetzt.

$$C2 = C_2^3 \quad \pm \left[\begin{array}{ccc|ccc} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{array} \right]$$

$$2(a): \quad (0 \ y \ 0)$$

$$2(b): \quad (x \ 0 \ z; \ \bar{x} \ 0 \ \bar{z})$$

$$4(e): \quad (x \ y \ z; \ \bar{x} \ y \ \bar{z})$$

2. Diskussion der Ergebnisse der Untersuchung der Fehlordnungserscheinungen.

Die Fehlordnungserscheinungen in der Struktur des IrBr_3 sind nach den vorstehend beschriebenen Berechnungen gestörten Folgen ganzer Schichtpakete von Brom-Iridium-Brom längs $[001]$ zuzuschreiben.

Eine Entscheidung über das Maß der wechselseitigen Verschiebung in sich einheitlicher Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete kann mit herkömmlichen Methoden der Röntgenstrukturanalyse nicht getroffen werden. Darüber hinaus ist beim IrBr_3 das Ausmaß der Fehlordnungserscheinungen von Kristall zu Kristall in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen sehr verschieden. Definierte Aussagen über zulässige Translationen der Schichtpakete, die die zu diskutierende Störung in der Struktur verursachen, sind aber mit zufriedenstellender Gewißheit möglich.

Bei den Berechnungen wurde eine dichteste Packung der Brom-Atome angenommen. Nach den Ergebnissen der Berechnungen sind aber nur Translationen der Brom-Iridium-Brom-Schichtpakete unter Beibehaltung einer kubischdichtesten Packung der Brom-Atome zulässig. Alle Berechnungen, die eine Wechselstruktur zugrunde legten, führten zu einem Widerspruch mit den gefundenen Reflexen. Strukturmodelle dieser Art konnten damit ausgeschlossen werden.

Da nur Verschiebungen von Br-Ir-Br-Schichtpaketen unter Beibehaltung einer kubischdichtesten Kugelpackung der Br-Atome zulässig sind, erscheinen die Strukturtypen des AlCl_3 und des CrCl_3 als Grenzfälle eines grundlegenden Aufbauprinzips für diese Verbindungen.

Isotypieerscheinungen wurden innerhalb einer Reihe von Edelmetalltrihalogeniden (Tab. 11) bekannt; sie besitzen eine Schichtstruktur. Die Röntgenbeugungsaufnahmen dieser Verbindungen weisen in gleichen Zonen Diffusitäten auf, die auf Fehlordnungen gleichen Charakters zurückzuführen sind.

C. Experimenteller Teil

1. Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$

Die Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ gelingt nach Angaben von GUTBIER und RIES³⁰⁾. Etwa 200 mg $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ werden in wenig heißem Wasser gelöst und mit 50 ml 48%iger heißer HBr versetzt. Die anfängs dunkelbraune Lösung wird nach gelindem Erhitzen zunehmend grünlich, dann plötzlich blau. Nach erfolgtem Farbumschlag wird schnell abgekühlt. Unter olivgrünem Filtrat erhält man blaue, wohlausgebildete oktaedrische Kristalle von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$, die sich aus wässrig-alkoholischer Lösung umkristallisieren lassen.

2. Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ zu IrBr_3

Etwa 100 mg fein zerriebenes $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ werden in ein Porzellanschiffchen gegeben und in ein Quarzrohr eingebracht. Nach Verdrängen der Luft durch N_2 wird ein mit Bromdampf gesättigter Stickstoffstrom über das Produkt geleitet und das Rohr dabei langsam auf 380°C erhitzt. Der Beginn des Abbaus macht sich durch einen weißlichen Belag von NH_4Br am kälteren Rohrende bemerkbar. Nach einer Reaktionsdauer von 8 h ist die Umsetzung vollzogen.

3. Darstellung von IrBr_3 aus den Elementen.

Ein Bombenrohr aus Pyrex-Glas von 14 cm Länge und 1,8 cm Durchmesser wird zunächst bei 300°C zwei Stunden lang im Vakuum von 10^{-5} Torr ausgeheizt und anschließend unter Ausschluß von Luft-sauerstoff (N_2 -Spülung) mit 400 mg frisch reduzierten metallischen Iridium beschickt. Die Zugabe von Brom erfolgt durch Aufkondensation mittels Kühlbad (flüssige Luft) in geschlossener Apparatur. Die Menge des eingesetzten Broms wird so berechnet, daß nach Aufheizen des Bombenrohrs auf 400°C ein Br_2 -Druck von etwa 20 at vorliegt. Sie entspricht damit, bezogen auf IrBr_3 , einem etwa dreifachen Überschuß der stöchiometrisch benötigten Menge.

Bei andauernder Kühlung mit flüssiger Luft wird das Bombenrohr anschließend evakuiert (10^{-5} Torr) und mit einem Gasgebläse abgeschmolzen. Zur Reaktion wird das Bombenrohr in einen auf 400°C aufgeheizten Röhrenofen gegeben. Nach einer Reaktionszeit von vier Tagen hat sich das Gleichgewicht weitgehend eingestellt.

4. Durchführung der Analysen.

Die Iridium-Analyse erfolgt durch Reduktion der Verbindungen im H_2 -Strom bei 400°C und anschließender Rückwäge. Die Reinheit des metallischen Rückstandes wird durch Debyeogramme überprüft.

Nach Auffangen des bei Reduktion freiwerdenden Bromwasserstoffs in verdünnter Natronlauge ergibt sich der Bromidgehalt der eingesetzten Verbindungen argentometrisch durch potentiographische Titration.

5. Analysenergebnisse.

Analyse des IrBr_3 (aus thermischem Abbau)

Einwaage Produkt	116 mg
Iridiumgehalt	47,98% Ir
berechnet für IrBr_3	44,50% Ir
Bromgehalt	51,81% Br
berechnet für IrBr_3	55,50% Br

Analyse des IrBr_3 (aus den Elementen)

Einwaage Produkt	197 mg
Iridiumgehalt	50,38% Ir
berechnet für IrBr_3	44,50% Ir
Bromgehalt	49,44% Br
berechnet für IrBr_3	55,50% Br

Analyse von kristallinem IrBr_3

Einwaage Produkt	54,5 mg
Iridiumgehalt	46,60% Ir
berechnet für IrBr_3	44,50% Ir
Bromgehalt	53,02% Br
berechnet für IrBr_3	55,50% Br

6. Dichtebestimmung an kristallinem IrBr_3 .

Die Dichtebestimmung erfolgte in einem Pyknometer von 2 ml Inhalt.

Als Pyknometerflüssigkeit diente n-Hexan ($d_{20}^{\text{C}} = 0,660 \text{ g cm}^{-3}$).

Zur Entfernung adsorptiv anhaftender Gasmengen an Kristallen und Gefäßwand wurde das Pyknometer vor der Zugabe von n-Hexan evakuiert.

Die Berechnung der Dichte erfolgte nach

$$\frac{d_{\text{gesucht}}}{d_{\text{Hexan}}} = \frac{\text{Substanzmenge}}{\text{Menge verdrängter Flüssigkeit}}$$

Mit einer Substanzmenge von 92 mg IrBr_3 -Kristallen wurde die pyknometrische Dichte zu $d = 6,82 \text{ g cm}^{-3}$ ermittelt.

7. Formeleinheiten in der Elementarzelle und Röntgengichte.

Die Berechnung der Anzahl von Formeleinheiten, die in der Elementarzelle enthalten sind, ergibt sich aus nachstehender Proportionalität:

$$\frac{Z}{N_L} = \frac{V \cdot d}{M}$$

Es bedeutet:

N_L = Loschmidt'sche Zahl

V = Volumen der Elementarzelle (monoklin)

d = Dichte der Substanz

M = Molekulargewicht der Substanz

Mit der zuvor ermittelten pyknometrischen Dichte $d = 6,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ errechnen sich $Z = 3,94$ Formeleinheiten. Bei Annahme von vier Formeleinheiten in der monoklinen Elementarzelle ergibt sich die Röntgengichte zu $d_{\text{Rö}} = 6,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

8. Herstellung von Röntgenaufnahmen.

Röntgenbeugungsaufnahmen von pulverförmigem und kristallinem Material wurden mit beidseitig beschichtetem Röntgenfilm "DONEO" der Firma Adox hergestellt. Hochspannungsquellen für Röntgenröhren waren die Geräte "Kristalloflex 2" und "4" der Firma Siemens.

Guinier-Aufnahmen wurden mit der GUINIER-DE-WOLFF-II-Kamera der Firma Nonius, Delft, mit Cu- $K\alpha$ -Strahlung hergestellt.

Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurden sowohl mit Cu- $K\alpha$ - als auch mit Mo- $K\alpha$ -Strahlung angefertigt. Die verwendeten Kamertypen stammen von den Firmen Nonius, Delft, und Stoe, Darmstadt. Der Kameraradius beträgt für beide Geräte $R = 26,65 \text{ mm}$.

Precession-Aufnahmen erfolgten mit Mo- $K\alpha$ -Strahlung mit einer integrierenden BUERGER-Kamera der Firma Nonius, Delft.

Die Weissenberg-Aufnahmen, nach der equi-inclination-Technik ³¹⁾ aufgenommen, wurden nach der graphischen Methode von BUERGER ³¹⁾ indiziert.

9. Auswertung der Drehkristall-Aufnahmen.

Die Gitterkonstanten von IrBr_3 konnten aus Drehkristall-Aufnahmen ermittelt werden. Verwendet wurden Kammern von $D = 57,3$ mm Durchmesser. Die Auswertung von Drehkristall-Aufnahmen führt zur Ermittlung der Drehachse nach folgender Beziehung:

$$\text{tg } \mu = \frac{2e}{2R}$$

$$c = \frac{s \lambda}{\sin \mu}$$

e = Schichtlinienabstand vom Äquator (mm)

μ = Schichtlinieneinfallswinkel

R = Kameraradius

s = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der Strahlung (Å)

c = Gitterkonstante (Å)

Die Berechnungen sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 14 Auswertung der Drehkristallaufnahme um 100

s	e(mm)	$\frac{2e}{2R}$	$\sin \mu$	$\frac{s \lambda}{\sin \mu}$ (Å)
1	6,4	0,1139	0,1132	6,28
2	12,8	0,2309	0,2246	6,34
3	20,4	0,3574	0,3375	6,32
4	29,5	0,5169	0,4600	6,32
5	39,3	0,6890	0,5675	6,26

Als Mittelwert ergibt sich für diese Drehachse des IrBr_3

$$c = 6,30 \text{ Å.}$$

=====

10. Abbildungen von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen.



Abb. 17 Ir- Fe_3 , Weissenberg-Aufnahme, O. Schicht, (0k1)

Cu- $K\alpha$ -Strahlung (Ni; 30 kV, 18 mA), 48 h.



Abb. 18 IrBr₃, Precession-Aufnahme (h0l); $\mu = 20^\circ$;
Mo-K α -Strahlung (Zr, 45 kV, 14 mA); 67 h
 $s = 27,5$; $r_2 = 10$ mm.



Abb. 19 IrBr₃, Precession-Aufnahme (hk0); $\mu = 20^\circ$
Mo-K α -Strahlung (Zr, 45 kV, 14 mA); 48 h
 $s = 27,5$; $r_2 = 10$ mm.

11. Bestimmung der relativen Intensitäten.

Die Bestimmung der relativen Intensitäten der Interferenzen aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen erfolgt durch vergleichende visuelle Abschätzung mit Hilfe einer Schwärzungsskala, die durch abgestufte Belichtungszeiten von Schwenkaufnahmen hergestellt wurde. Darüber hinaus wurde ein Teil der Intensitäten mit einem Nonius-Mikro-Densitometer (Modell 2) fotometriert.

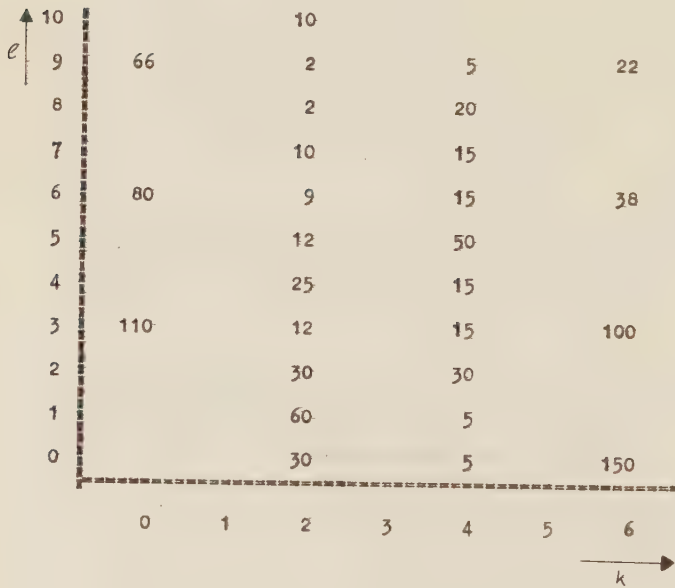
Tabelle 15 IrBr_3 , geschätzte Intensitäten (h0l) bei einfacher c-Gitterkonstante aus Precession-Aufnahmen.

c						
	0	1	2	3	4	5
5	15		0		12	
4	80		0		12	
3	8		30		0	
2	30		90		0	15
1			30		15	
0			40		80	
	0	1	2	3	4	5
h						
	0	1	2	3	4	5
7			60		20	9
2	30		150		2	30
3	8		50		5	12
4	80		0		40	
5	15		0		8	
6			12			25

Tabelle 16 Geschätzte Intensitäten ($h3l$) bei einfacher
c-Gitterkonstante aus Precession-Aufnahmen.

e	6	5	4	3	2	1	0
	20	30	0,1	30	2	5	10
							10
h	0	1	2	3	4	5	6
1						1	20
2						15	8
3				5		60	0,1
4		60		5		20	2
5		0,1		50		0,1	15
6		0		30		0,1	10
7		20		0		8	
8		8		0		8	

Tabelle 19 IrBr_3 , Intensitäten (0kl) bei einer verdreifachten c-Gitterkonstante. (Zonen stärkerer Intensität in den diffusen Gitterstäben (021), (041) werden angegeben). Weissenberg-Aufnahme.



12. Vektoren im Strukturmodell des AlCl_3

Eine Aufstellung sämtlicher möglicher Vektoren im Gitter des AlCl_3 -Typs ist in nachstehender Übersicht zusammengefaßt.

Tabelle 20 Vektoren des AlCl_3 -Typs und ihre Häufigkeit.

u	v	w	Häufigkeit	Zuordnung
0	0	0	4	Ir-Ir
0,5	0,5	0	4	Ir-Ir
0	0,66	0	2	Ir-Ir
0	0,33	0	2	Ir-Ir
0,5	0,17	0	2	Ir-Ir
0,5	0,83	0	2	Ir-Ir
0,25	0	0,22	4	Ir-Br
0,25	0,17	0,22	4	Ir-Br
0,25	0,33	0,22	4	Ir-Br
0,25	0,05	0,22	4	Ir-Br
0,25	0,66	0,22	4	Ir-Br
0,25	0,83	0,22	4	Ir-Br
0,75	0	0,22	4	Ir-Br
0,75	0,17	0,22	4	Ir-Br
0,75	0,33	0,22	4	Ir-Br
0,75	0,5	0,22	4	Ir-Br
0,75	0,66	0,22	4	Ir-Br
0,75	0,83	0,22	4	Ir-Br

Forts. Tabelle 20

u	v	w	Häufigkeit	Zuordnung
0,25	0	0,78	4	Ir-Br
0,25	0,17	0,78	4	Ir-Br
0,25	0,33	0,78	4	Ir-Br
0,25	0,5	0,78	4	Ir-Br
0,25	0,66	0,78	4	Ir-Br
0,25	0,83	0,78	4	Ir-Br
0,75	0	0,78	4	Ir-Br
0,75	0,17	0,78	4	Ir-Br
0,75	0,33	0,78	4	Ir-Br
0,75	0,5	0,78	4	Ir-Br
0,75	0,66	0,78	4	Ir-Br
0,75	0,83	0,78	4	Ir-Br
0	0	0	12	Br-Br
0	0,33	0	12	Br-Br
0	0,66	0	12	Br-Br
0	0,17	0,5	12	Br-Br
0	0,5	0,5	12	Br-Br
0	0,83	0,5	12	Br-Br
0,5	0,17	0	12	Br-Br
0,5	0,5	0	12	Br-Br
0,5	0,83	0	12	Br-Br
0,5	0	0,5	12	Br-Br
0,5	0,33	0,5	12	Br-Br
0,5	0,66	0,5	12	Br-Br

Von den 256 Vektoren entfallen auf Ir-Ir-Abstände 16, auf Ir-Br-Abstände 96 und auf Br-Br-Abstände 144.

13. Tabellen zur Ermittlung der Fehlorderungserscheinungen.

Tabelle 21 Gitterparameter der Bromatome bei einer
Schichtenfolge ACBABC.

x	y	z
0,250	0	0,075
0,250	0,3333	0,075
0,250	0,6667	0,075
0,750	0,1667	0,075
0,750	0,5000	0,075
0,750	0,8333	0,075
0,250	0,1667	-0,408
0,250	0,5000	-0,408
0,250	0,8333	-0,408
0,750	0	-0,408
0,750	0,3333	-0,408
0,750	0,6667	-0,408
0,250	0	-0,258
0,250	0,3333	-0,258
0,250	0,6667	-0,258
0,750	0,1667	-0,258
0,750	0,5000	-0,258
0,750	0,8333	-0,258
0,250	0,1667	-0,075
0,250	0,5000	-0,075
0,250	0,8333	-0,075
0,750	0	-0,075
0,750	0,3333	-0,075
0,750	0,6667	-0,075

Forts. Tabelle 21

x	y	z
0,408	0	0,258
0,408	0,3333	0,258
0,408	0,6667	0,258
0,908	0,1667	0,258
0,908	0,5000	0,258
0,908	0,8333	0,258
0,920	0,1667	0,408
0,920	0,5000	0,408
0,920	0,8333	0,408
0,592	0	0,408
0,592	0,3333	0,408
0,592	0,6667	0,408

Tabelle 22 Gitterparameter der Bromatome bei einer Schichtenfolge ABABAB.

x	y	z	x	y	z
0,250	0,0	0,075	0,416	0,0	0,592
0,250	0,333	0,075	0,416	0,333	0,592
0,250	0,666	0,075	0,416	0,666	0,592
0,750	0,166	0,075	0,916	0,166	0,592
0,750	0,500	0,075	0,916	0,500	0,592
0,750	0,833	0,075	0,916	0,833	0,592
0,083	0,166	0,258	0,416	0,166	0,742
0,083	0,500	0,258	0,416	0,500	0,742
0,083	0,833	0,258	0,416	0,833	0,742
0,583	0,0	0,258	0,916	0,0	0,742
0,583	0,333	0,258	0,916	0,333	0,742
0,583	0,666	0,258	0,916	0,666	0,742
0,083	0,0	0,408	0,250	0,166	0,925
0,083	0,333	0,408	0,250	0,500	0,925
0,083	0,666	0,408	0,250	0,833	0,925
0,583	0,166	0,408	0,750	0,0	0,925
0,583	0,500	0,408	0,750	0,333	0,925
0,583	0,833	0,408	0,750	0,666	0,925

14. Ausführung der Berechnungen

Für die Rechenanlage "ZUSE 2 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen standen folgende Programme zur Verfügung:

1. Grundprogramm im Freiburger Code
2. Die Alcor-Kurzform "Alcorette"
3. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Gitterkonstanten
4. $\sin^2 \psi$ -Berechnung
5. Intensitätsumrechnung für Weissenberg-Aufnahmen
6. Strukturfaktorenberechnung mit F_c/F_o -Angleichung für Zonen
7. Programm zur Berechnung von zweidimensionalen Fourier-Synthesen
8. Differentialsynthese mit F_c/F_o -Berechnung für Zonen
9. Berechnung interatomarer Abstände
10. Intensitätsumrechnung von Precession-Aufnahmen
11. Allgemeine F_c -Berechnung.

Programmautoren: 1. Firma ZUSE
2.- 8. Prof. Dr. H.G.v. Schnering
9.-10. Dr. G. Thiele

Für die Bereitstellung von Rechenzeiten danke ich Herrn Professor Dr. Specht und seinen Assistenten vom Mathematischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg.

15. Zusammenstellung der Abbildungen.

	Seite
Abb. 1 Guinier-Aufnahme von pulverförmigem IrBr_3 aus Abbaureaktion und Druckrohrversuch	4
Abb. 2 Versuchsanordnung für den "Chemischen Transport" von IrBr_3	16
Abb. 3 Kristalle von Iridium(III)-bromid	19
Abb. 4 Das dreidimensionale reziproke Gitter von IrBr_3	21
Abb. 5 Patterson-Projektion in Richtung $[010]$	26
Abb. 6 Patterson-Projektion längs $[001]$	29
Abb. 7 Elektronendichteprojektion von IrBr_3 auf $[001]$	35
Abb. 8 Projektion der Elementarzelle von Iridium(III)- bromid auf die a-b-Ebene	36
Abb. 9 Guinier-Aufnahme: Ir; IrJ_3 ; IrBr_3 ; IrCl_3	37
Abb. 10 Projektion der IrBr_3 -Struktur auf $[010]$ in rhombischer bzw. monokliner Aufstellung	45

Abb. 11	Projektion der IrBr_3 -Struktur auf $[010]$ (bei gestörter Bromschichtenfolge) in rhombischer bzw. monokliner Aufstellung	45
Abb. 12	Anordnung der Koordinationsoktaeder des Grundmodells des IrBr_3 in der ungestörten Folge der Bromschichten	46
Abb. 13	Anordnung der Koordinationsoktaeder im Modell des IrBr_3 in der gestörten Folge der Bromschichten nach Drehung der Koordi- nationsoktaeder	47
Abb. 14	Mögliche Besetzungen der oktaedrischen Lücken der einzelnen Schichten in a-b-Ebenen in monokliner Aufstellung	50
Abb. 15	Projektion der BiJ_3 -Struktur auf $[010]$ in rhombischer bzw. monokliner Aufstellung	52
Abb. 16	Projektion der CrCl_3 -Struktur auf $[010]$ in rhombischer bzw. monokliner Aufstellung	54
Abb. 17	Weissenberg-Aufnahmen 0.Schicht (Ok1)	65

	Seite
Abb. 18 IrBr_3 , Precession-Aufnahme (h0l)	66
Abb. 19 IrBr_3 , Precession-Aufnahme (hk0)	66
 <u>16. Zusammenstellung der Tabellen.</u>	
Tab. 1 Indizierung der Guinier-Aufnahme von IrBr_3	24
Tab. 2 Vektorhäufigkeit bei der Patterson-Projektion in Richtung $[010]$	27
Tab. 3 Beobachtete Vektorenhäufigkeit bei der Patterson-Projektion in Richtung $[001]$	28
Tab. 4 Parameter der Ir- und Br-Atome der Näherungsstruktur	29
Tab. 5 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(hk0)}$	30
Tab. 6 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(h0l)}$	31
Tab. 7 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(h3l)}$	32

	Seite
Tab. 8 Berechnete und beobachtete Werte für $F_{(0kl)}$	33
Tab. 9 R-Werte der einzelnen Zonen	34
Tab. 10 Indizierung des Pulverdiagramms von IrJ_3	38
Tab. 11 Elementarzellenabmessungen von Edelmetall- trihalogeniden, die im $CrCl_3$ - bzw. $AlCl_3$ -Typ kristallisieren	39
Tab. 12 Zusätzlich geforderte Struktur Faktoren bei einer gestörten Folge der Bromschichten	48
Tab. 13 Translation der Metallparameter bei kubisch- und hexagonaldichtester Packung der Bromatome	49
Tab. 14 Auswertung der Drehkristallaufnahme um $[100]$	64
Tab. 15 Geschätzte Intensitäten $(h0l)$, Precession- Aufnahme	67
Tab. 16 Geschätzte Intensitäten $(h3l)$, Precession- Aufnahme	68

	Seite
Tab. 17 Geschätzte Intensitäten (hk0), Precession-Aufnahme	69
Tab. 18 Geschätzte Intensitäten (0kl), Weißenberg-Aufnahme	69
Tab. 19 Intensitäten (0kl) aus Weißenberg-Aufnahme bei verdreifachter c-Gitterkonstante	70
Tab. 20 Vektoren des AlCl_3 -Typs und ihre Häufigkeit	71
Tab. 21 Gitterparameter der Bromatome bei einer Schichtenfolge ACBABC	73
Tab. 22 Gitterparameter der Bromatome bei einer Schichtenfolge ABABAB	74

Literaturverzeichnis

- 1) H. SCHÄFER,
"Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie,
Weinheim, 1962.

- 2) K. BRODERSEN u. F. MOERS,
Naturwissenschaften 52, 205 (1965).

- 3) D. BABEL u. P. DEIGNER,
Z.energ.allg.Chem. 339,57 (1965).

- 4) I.M. FLETCHER, W.E. GARDNER, A.C. FOX, G. TOPPING,
J.Chem.Soc. (London), 1967, 1038.

- 5) H.K. BREITBACH,
Dissertation, Universität Erlangen (1967).

- 6) H.G.v. SCHNERING, K. BRODERSEN, F. MOERS,
H.K. BREITBACH u.G. THIELE,
J. less-common Metals, 11, 288 (1966).

- 7) I. RECKE,
Dissertation, Universität Erlangen (1967).

- 8) H. BÄRNINGHAUSEN und HANDA,
J. less-common-Metals 6, 226 (1964).
- 9) P. DEIGNER,
Dissertation, Universität Tübingen (1965).
- 10) C. BIRNBAUM,
LiebAnn. 133, 166 (1865).
- 11) E.U. RICOECHEA,
Dissertation, Universität Göttingen (1854).
- 12) A. GUTBIER u.M. RIES,
Ber.dtsch.Chem.Ges. 42, 3905, (1909).
- 13) F. KRAUS, H. GERLACH,
Z.anorg.Chem. 147, 269, (1925).
- 14) M. DELÉPINE-TARD,
Ann.Chim. 4, 283, (1935).
- 15) M.A. HEFORTH, P.L. ROBINSON, G.J. WESTLAND,
J.Chem.Soc. (London), (1954), 4269.
- 16) TH. OPPLER,
Dissertation, Universität Göttingen (1857).

- 17) N.J. KOLBIN, A.N. RYABOV, V.A. SAMOILOV,
Russ.J. of inorg.Chem. 8, (1963) 805.
- 18) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.I
Kynoch Press, Birmingham, England, (1965).
- 19) K. SAGEL,
Tabellen zur Röntgen-Struktur-Analyse,
Springer-Verlag 1958.
- 20) M.J. BUEGER,
"The Precession Method", J. Wiley, New York (1964).
- 21) N. WOOSTER,
Z.Kristallogr., Mineralog.Petrogr.,
Abt. A, 74, 363 (1930).
- 22) W.H. ZACHARIASEN,
Z.Kristallogr., Mineralog.Petrogr.,
Abt. A, 82, 355 (1932).
- 23) A.F. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Press 1962.

- 24) G. HÄGG,
Arkiv Kemi, Min.Geol. 17B, 10, (1943).
- 25) O. HASSEL,
Z.phys.Chem. B22, 333 (1933).
- 26) Z.G. PINSKA,
Acta physicochim. USSR 14, 503, (1941).
- 27) F. MOERS,
Dissertation, Technische Hochschule Aachen (1964).
- 28) R.W.G.WYCKOFF,
Crystal Structures Vol. II,
John Wiley & Sons, New York, 45, (1964).
- 29) R.W.G.WYCKOFF,
Crystal Structures Vol. II,
John Wiley & Sons, New York, 54, (1964).
- 30) A. GUTBIER u. M. RIESS,
Ber.dtsch.Chem.Ges. 42, 3906, (1909).

Lebenslauf

Am 21. Juli 1938 wurde ich als Sohn des Nervenfacharztes Dr. Karl Ohnsorge und seiner Ehefrau Hella, geb. Michaelis, in Münster geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Pr.Oldendorf und Paderborn und anschließend ab Frühjahr 1949 das Neusprachliche Gymnasium in Paderborn. Hier legte ich im Frühjahr 1959 die Reifeprüfung ab. Darauf diente ich ein Jahr bei der Bundeswehr, aus der ich 1960 als Fahnenjunker entlassen wurde.

Vom Sommersemester 1960 bis Wintersemester 1964/65 studierte ich an der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen. Hier legte ich im Herbst 1963 die Diplom-Vorprüfung ab und im Februar 1965 das Hauptexamen.

Meine Diplom-Arbeit und die Dissertation führte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. Brodersen am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg aus.

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG · Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794